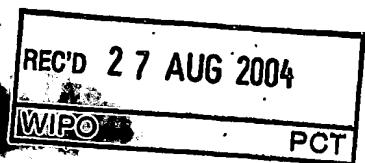


88207PCT/EP2004/007306
Mod. C.E. - 1-47

EP04/7306



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
Invenzione Industriale N. MI2003 A 001470 del 18.07.2003

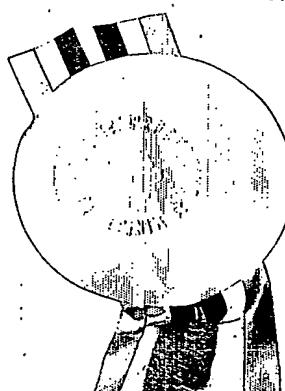
Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accusato processo verbale di deposito.



PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

26 LUG. 2004

Roma, li.....



IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotto
Giampietro Carlotto

BEST AVAILABLE COPY

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



10,33 Euro

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENI S.p.A.Residenza ROMA - P.le E. Mattei, 1

ISP

2) Denominazione ENITECNOLOGIE S.p.A.

codice 100905811006

Residenza SAN DONATO MIL.SE - Via F. Maritano, 26

ISP

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.M.

cognome nome CAVALIERE Giambattista

cod. fiscale 107562850151

denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE S.p.A. - BREVETTI E LICENZEvia F. MARITANOn. 26 città S. DONATO MILANESE

cap 20097

(prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRAvia n. città cap (prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) E23Jgruppo/sottogruppo / cap (prov) **"PROCEDIMENTO PER LO SMALTIMENTO DI ZOLFO"**ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

SE ISTANZA: DATA / / N° PROTOCOLLO

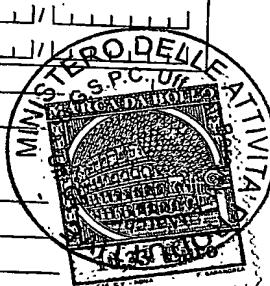
cognome nome

1) DI LULLO Alberto3) 2) LOCKHART Thomas Paul4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione NESSUNAtipo di priorità numero di domanda data di deposito / / allegato
S/RSCIOLGIMENTO RISERVE
Data N° Protocollo G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) PROV n. pag. 111riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)Doc. 2) PROV n. tav. 100

riferimento procura generale

Doc. 3) RIS

designazione inventore

Doc. 4) RIS

documenti di priorità con traduzione in Italiano

Doc. 5) RIS

autorizzazione o atto di cessione

Doc. 6) RIS

nominativo completo del richiedente

Doc. 7) RIS

nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale Euro 188,51 (CENTOTTANTOTTO/51)

obbligatorio

COMPILATO IL 16/07/2003CONTINUA SI/NO NOFIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) LL. MANDATARO

Ing. Giambattista CAVALIERE

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI
CAMERA DI COMMERCIO IND. E AGR. DI MILANO MILANOcodice 11515VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2003A 001470

Reg. A.

L'anno DUEMILATREil giorno DICIOTTOdel mese di LUGLIOIl(I) richiedente(I) sopraindicato(I) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 100 agli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopriportato.I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

timbro

L'UFFICIALE ROGANTE

PROSPETTO A

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M12003A001470

REG. A

DATA DI DEPOSITO

18/07/2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

18/07/2003

D. TITOLO

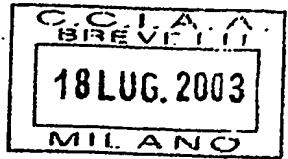
"PROCEDIMENTO PER LO SMALTIMENTO DI ZOLFO"

L. RIASSUNTO

Procedimento per lo smaltimento di zolfo che comprende fondere lo zolfo, eventualmente in presenza di idrogeno solforato, e iniettare lo zolfo fuso in strutture geologiche aventi una temperatura compresa fra 90 e 160°C.

M. DISEGNO





Titolo: Procedimento per lo smaltimento di zolfo

A nome: ENI S.p.A. con sede a Roma, Piazzale E. Mattei 1 ed

ENITECNOLOGIE S.p.A. con sede in San Donato Milanese, via
Maritano 26

20031001470

La presente invenzione riguarda un nuovo procedimento per
lo smaltimento di zolfo.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un
nuovo procedimento per lo smaltimento di zolfo proveniente dai
trattamenti di purificazione di idrocarburi di natura fossile,
ad esempio petrolio greggio o gas naturale.

Come ben noto, lo zolfo può essere presente in misura
rilevante sia nel greggio estratto che nel gas naturale. In
tale gas lo zolfo può comparire sotto forma di H₂S in un
quantitativo molare percentuale che può raggiungere il 10%, ed
in certi casi particolari anche superare il 20%, riferito al
gas.

L'idrogeno solforato, quando è presente nel gas in
concentrazioni elevate, viene separato utilizzando vari
sistemi, il più utilizzato dei quali è l'assorbimento in
soluzioni di etanolammime. Una volta ottenuto allo stato
concentrato, l'idrogeno solforato viene trasformato in zolfo
elementare attraverso il processo Claus. A questo punto si
rende necessario trovare una collocazione per lo zolfo che
presenta, da qualche anno e, in prospettiva, ancora per

decenni, un mercato caratterizzato da un'offerta eccedente rispetto alla domanda. Abitualmente lo zolfo viene stoccatato in forma elementare sotto forma di blocchi ingenti, che necessitano un continuo monitoraggio e trattamento delle acque di scorrimento ("run off") per evitare l'acidificazione del terreno e della falda acquifera circostante. A questo si è aggiunta una legislazione sempre più severa da parte degli stati in cui si trovano i giacimenti petroliferi o di gas naturale, che in qualche caso impongono onerose penalità per lo stoccaggio dello zolfo recuperato.

GB

Le Richiedenti hanno ora trovato un procedimento innovativo per la eliminazione di tali rilevanti quantità di zolfo che prevede la sua iniezione nel sottosuolo pompandolo allo stato liquido in adeguate strutture geologiche. Tali strutture possono essere costituite dal giacimento stesso da cui è stato estratto il greggio o il gas associato od in altre strutture geologiche adeguate, come ad esempio miniere abbandonate o acquiferi salini.

Grazie alla soluzione oggetto della presente invenzione, si ottiene uno stoccaggio permanente dello zolfo privo di rischi che lo stesso possa uscire alla superficie e contaminare falde di acqua utilizzabili o interferire negativamente con il processo di estrazione del greggio/gas. Infatti in natura esistono grandi accumuli di zolfo in strutture geologiche indefinitamente stabili e senza impatto negativo sull'ambiente

circostante.

Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento per lo smaltimento dello zolfo che comprende il riscaldamento e la fusione dello zolfo, eventualmente in presenza di idrogeno solforato, e l'iniezione dello zolfo fuso, in forma liquida e omogenea, in strutture geologiche aventi una temperatura compresa fra 90 e 160°C.

GP

La presente invenzione implica il pompamento dello zolfo in forma liquida attraverso tubazioni di superficie, tubazioni di pozzo e strutture geologiche riceventi. Lo zolfo elementare fuso può provenire direttamente dal processo Claus o da un sito di stoccaggio di superficie.

La pressione necessaria per pompare il liquido ottenuto dalla liquefazione dello zolfo in una tubazione può essere calcolata con la generica formula:

$$\Delta P = 2f \cdot \rho \cdot u_m^2 \cdot L / D_{eq}$$

dove L è la lunghezza della tubatura utilizzata per l'iniezione nella struttura geologica, D_{eq} il suo diametro equivalente, u_m la velocità media del fluido pompato, ρ la densità del fluido pompato ed f il fattore di frizione che è una funzione della rugosità della tubazione e del numero di Reynolds:

$$Re = D_{eq} \cdot u_m \cdot \rho / \mu$$

dove μ è la viscosità cinematica del fluido. Il dispositivo di pompaggio può essere rappresentato da un pompa convenzionale in grado di elaborare fluidi a temperature comprese tra 90°C e

160°C. La viscosità dello zolfo allo stato fuso all'interno dei limiti di temperatura indicati sono riportati nell'allegata tabella 1.

Tabella 1

Viscosità dello zolfo fuso in funzione della temperatura

| Temperatura (°C) | μ (cPoise) |
|------------------|----------------|
| 119 | 11,45 |
| 125 | 10,31 |
| 132 | 8,84 |
| 140 | 7,67 |
| 150 | 6,62 |
| 157 | 6,72 |
| 160 | 11,6 |

Le strutture geologiche che sono preposte a ricevere lo zolfo fuso sono quelle aventi temperature comprese tra 90°C e 160°C e, preferibilmente, quelle che costituiscono il giacimento stesso da cui si preleva il greggio o il gas naturale contenente lo zolfo sotto forma di composto organico o idrogeno solforato. In alternativa, possono essere utilizzate strutture geologiche in posizione remota rispetto al giacimento e che presentano caratteristiche strutturali adatte a ricevere e conservare lo zolfo fuso.

In generale, per l'applicazione della presente invenzione possono essere utilizzate sia strutture geologiche a matrice che strutture fratturate, in modo naturale o indotto. In tutti



i casi, la pressione e la portata massima di iniezione del fluido costituito dallo zolfo fuso, eventualmente miscelato con idrogeno solforato, sono determinabili attraverso calcoli e misure ben note agli esperti nella realizzazione di trattamenti di stimolazione di pozzi produttori o la realizzazione e gestione di pozzi di reiniezione di acqua.

La presente invenzione richiede di iniettare zolfo in forma liquida di bassa viscosità. Nel caso dello zolfo elementare puro, le condizioni adatte all'applicazione della presente invenzione vengono ottenute per temperature comprese tra 119°C e 160°C. Il campo di applicabilità del processo di smaltimento dello zolfo oggetto della presente invenzione può essere ampliato miscelando lo zolfo elementare con altri composti in grado di abbassare la temperatura di fusione della miscela. Un sistema valido ed economico per diminuire la temperatura di fusione dello zolfo consiste nel miscellarlo con H₂S in pressione. Nella successiva tabella 2 si riportano le temperature di fusione (T_m) dello zolfo in presenza di H₂S a diversi valori di pressione. In tal modo è possibile abbassare la temperatura di fusione dello zolfo da 119°C fino a 90°C circa.



Tabella 2

Influenza della pressione di H₂S sulla T_m dello zolfo

| Temperatura di fusione dello zolfo (°C) | Pressione di H ₂ S (bar) |
|---|-------------------------------------|
| 119 | 0 |
| 115 | 1 |
| 111 | 12 |
| 106 | 24 |
| 100 | 39 |
| 100 | 40 |
| 94 | 58 |
| 91 | 80 |
| 91 | 90 |
| 90 | 110 |
| 90 | 125 |
| 90 | 155 |

Tale abbassamento della temperatura di fusione dello zolfo si verifica, pur in modo meno marcato, anche se l'idrogeno solforato è miscelato con altri gas privi di analogo effetto come, ad esempio, il metano o l'anidride carbonica. Dalla tabella successiva si può notare come a pressione fissata (ad esempio 200 bar) la temperatura di fusione dello zolfo diminuisca all'aumentare della concentrazione di H₂S nella miscela con metano.

Tabella 3

Influenza della concentrazione di H₂S in metano sulla temperatura di fusione dello zolfo a 200 bar

| Temperatura di fusione dello zolfo (°C) | Percentuale di H ₂ S nel metano |
|---|--|
| 119 | 0 |
| 117 | 4,5 |
| 115 | 9 |
| 114 | 14 |
| 109 | 25 |
| 92 | 100 |

La possibilità di applicare la presente invenzione anche utilizzando idrogeno solforato miscelato con metano può rivelarsi economicamente vantaggiosa qualora la struttura geologica ricevente sia a temperatura sufficientemente elevata e l'utilizzo della miscela con metano permetta di evitare la realizzazione di un processo di separazione del metano dall'idrogeno solforato.

È infine da notare che il sistema di smaltimento dello zolfo oggetto della presente invenzione permette di utilizzare una parte dell'idrogeno solforato separato dal gas associato per fluidificare lo zolfo prodotto con il processo Claus, riducendo quindi il volume totale dell'H₂S da inviare al Claus stesso.

Quindi, dal punto di vista della realizzazione pratica della presente invenzione, il procedimento di smaltimento dello

zolfo verrebbe condotto selezionando una opportuna struttura geologica ricettiva avente temperatura compresa tra 90°C e 160°C, eventualmente miscelando lo zolfo con idrogeno solforato (preferibilmente puro) in modo che la temperatura di fusione della miscela sia minore o uguale a quella della struttura geologica ricevente, riscaldando lo zolfo (o la miscela) ad una temperatura sufficientemente superiore al punto di fusione in modo tale che, durante il processo di pompamento in superficie e in pozzo lo zolfo (o la miscela) rimanga allo stato liquido e, infine, pompando lo zolfo (o la miscela) in giacimento attraverso tubazioni eventualmente coibentate.



RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento per lo smaltimento di zolfo che comprende fondere lo zolfo, eventualmente in presenza di idrogeno solforato, e iniettare lo zolfo fuso in strutture geologiche aventi una temperatura compresa fra 90 e 160°C.
- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui lo zolfo smaltito proviene dai trattamenti di purificazione degli idrocarburi di natura fossile (greggio) ovvero del gas naturale.
- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui lo zolfo elementare fuso proviene direttamente dal processo claus.
- 4) Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui lo zolfo elementare proviene da un sito di stoccaggio di superficie.
- 5) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'idrogeno solforato è utilizzato in miscela con altri gas privi della capacità di ridurre il punto di fusione dello zolfo elementare.
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui il gas miscelato con l'idrogeno solforato è metano o anidride carbonica.
- 7) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'idrogeno solforato è quello separato dal gas naturale cui è associato.

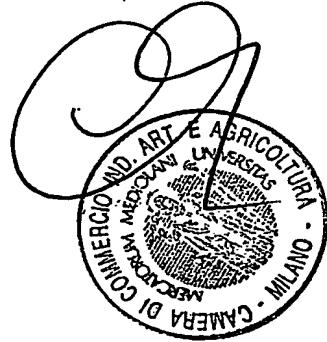
8) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui le strutture geologiche preposte a ricevere lo zolfo fuso sono quelle costituite dal giacimento da cui si preleva il greggio o il gas naturale che contengono lo zolfo.

Milano, 18 LUG. 2003

GBC

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

Giambattista Cavalieri



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.